

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-108538

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

---

(51)Int.Cl. B41N 1/14  
B41N 3/03  
G03F 7/00  
G03F 7/022  
G03F 7/11

---

(21)Application number : 10-284617

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.1998

(72)Inventor : KAWACHI IKUO

---

(54) ORIGINAL FORM FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an original form for a lithographic printing plate having excellent plate wear resistance without causing a stain capable of utilizing a conventional processor, printer or the like as it is and directly engraving the plate from digital information of a computer or the like.

SOLUTION: An intermediate layer containing a polymer having a monomer having an acid radical and a monomer having an onium group, and a photosensitive layer containing a positive type photosensitive composition for an infrared laser which contains (A) an alkali soluble polymer compound; (B) a compound for lowering solubility with alkali aqueous solution of a polymer compound compatible with the alkali-soluble polymer compound and reducing solubility lowering action by heating, and (C) a compound for absorbing a light to heat are sequentially provided on a support.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-108538

(P 2 0 0 0 - 1 0 8 5 3 8 A)

(43) 公開日 平成12年4月18日(2000.4.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B41N 1/14		B41N 1/14	2H025
3/03	501	3/03	501 2H096
G03F 7/00	503	G03F 7/00	503 2H114
7/022		7/022	
7/11	503	7/11	503
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全31頁)			

(21) 出願番号 特願平10-284617

(22) 出願日 平成10年10月6日(1998.10.6)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 河内 幾生

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用原版

(57) 【要約】

【課題】 従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できて、コンピューター等のデジタル情報から直接製版可能であるとともに、耐刷性能に優れ、かつ、汚れの発生の無い平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、酸基を有するモノマーと、オニウム基を有するモノマーと、を有する重合体を含有する中間層と、(A) アルカリ可溶性高分子化合物、

(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザ用ボジ型感光性組成物とを含有する感光層と、が順次設けられたことを特徴とする平版印刷版用原版である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水化処理が施された支持体上に、少なくとも、酸基を有するモノマーと、オニウム基を有するモノマーと、を有する重合体を含有する中間層と、少なくとも、(A) アルカリ可溶性高分子化合物、(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び (C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物とからなる感光層と、が順次設けられたことを特徴とする平版印刷版用原版。

【請求項 2】 中間層に含有される重合体が、高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版用原版。

【請求項 3】 中間層に含有される重合体が、ラジカル重合時に開始剤と連鎖移動剤とを併用することにより、その数平均分子量 (Mn) が 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0 の範囲に調整されたアルカリ可溶性の重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版用原版。

【請求項 4】 親水化処理が珪酸塩処理であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる平版印刷版用原版に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から赤外線レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版用原版に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 近年、リスフィルム等を介さずにコンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムが注目されている。近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっており、このデジタルデータから直接製版するシステムの露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【 0 0 0 3 】 レーザ書き込みに適する画像記録材料として、特開平 7 - 2 8 5 2 7 5 号公報には、クレゾール樹脂のような結着剤と光を吸収して熱を発生する物質に、キノンジアジド化合物のような熱分解性であり、かつ分解しない状態では、前記結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含むポジ型画像記録材料が提案された。これは、赤外線レーザーの露光により、露光部分において、前記光を吸収して熱を発生する物質が発熱し、露光部の溶解性を発現させるものであり、画像露光後アルカリ水溶液で現像すると露光部のみが溶解除去され、支持体表面が露出するというものである。この場合、未露光部 (画像部) は親油性の感光層が残存するためインキ

受容部になり、露光部 (非画像部) は親水性の支持体表面が露出するため、水を保持しインキ反発部になる。

【 0 0 0 4 】 しかし、上記画像記録材料を始め、従来より広く使用されているポジ型感光性印刷版原版においては、支持体として粗面化処理あるいはアルカリエッチングあるいは陽極酸化処理したアルミニウム支持体を使用していたが、該アルミニウム支持体の表面は、親水性が十分とは言えないため、非画像部のインキ反発力が十分となり、非画像部にインキが付着すること (以下、

「汚れの発生」ということがある。) が問題となっていた。また、露光部 (非画像部) において発生した熱は、アルミニウム支持体に吸熱されてしまうため熱効率が低く、このため、現像工程において、アルカリ現像処理液に対する露光部の溶解性は満足のいくものではなかった。従って、露光部に親油性の感光層が溶解せずに一部残存するため、上記と同様に非画像部にインキが付着することが問題となっていた。

【 0 0 0 5 】 一方、従来より、アルミニウム支持体表面の親水性を向上させることにより上記「汚れの発生」の問題を解決する手段として、露光部 (非画像部) を親水化処理する技術が知られている。しかし、一般に親水化処理した支持体上に直接ポジ型感光層を設けると、親水性の支持体表面と親油性の感光層との密着性が悪いため、耐刷性能 (正常に印刷することができる能力) が低下してしまうという問題があった。従って、通常は、現像時に珪酸ナトリウムや珪酸カリウム等の珪酸塩を含む現像液を用いることにより、露光部 (非画像部) のみを親水化していた。しかし、珪酸塩を含む現像液を用いると、 $\text{SiO}_2$  に起因する固形物が析出しやすく、また、現像廃液を中和処理する際には、 $\text{SiO}_2$  に起因するゲルが生成してしまう等の問題があった。

【 0 0 0 6 】 従って、予め表面を親水化処理した支持体上にポジ型感光層を設けても、支持体と感光層との密着性が良く、耐刷性能に優れ、かつ、汚れの発生しない技術が望まれていた。

【 0 0 0 7 】 上記の諸問題を解決するため、米国特許明細書 3, 1 3 6, 6 3 6 号においては、ポリアクリル酸、カルボキシシルメチルヒドロキシエチルセルロースのような水溶性ポリマーの中間層を設けることが提案されているが、耐刷性能の点において満足のゆくものではなかった。また、米国特許明細書 4, 4 8 3, 9 1 3 号においては、ポリ (ジメチルジアリルアンモニウムクロライド) のような 4 級アンモニウム化合物の中間層を設けることが提案されているが、汚れが発生してしまう点において満足のゆくものではなかった。

【 0 0 0 8 】 本発明者らは、これらの問題点を解決すべく、例えば、P-ビニル安息香酸などの特定の構造単位を含有する高分子化合物を含む中間層を設けた平版印刷版を提案し (特開平 1 0 - 6 9 0 9 2 号公報に記載の発明)、本提案により、耐刷性能に優れ、かつ、汚れの発

生の無い印刷版が実現した。しかし、上記提案において設けられる中間層自体は耐刷性の向上に優れた効果を奏するものの、汚れの発生防止という観点からは十分ではなく、例えば親水性に優れた支持体層との組合せにおいてのみ双方の効果が発揮されるものであり、中間層自体の機能としての汚れ防止性に更なる改良が望まれていた。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できて、コンピューター等のデジタル情報から直接製版可能であるとともに、耐刷性能に優れ、かつ、汚れの発生の無い平板印刷版用原版を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、下記の本発明により、上記目的を達成するに至った。即ち、本発明の平板印刷版用原版は、親水化処理が施された支持体上に、少なくとも、酸基を有するモノマーと、オニウム基を有するモノマーと、を有する重合体を含有する中間層と、少なくとも、(A) アルカリ可溶性高分子化合物、(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を含有する感光層と、が順次設けられたことを特徴とする。中間層に含有される重合体は、高分子化合物であってもよく、また、ラジカル重合時に開始剤と連鎖移動剤とを併用することにより、その数平均分子量( $M_n$ )が300~5,000の範囲に調整されたアルカリ可溶性の重合体であってもよい。本発明において、支持体の親水化処理が珪酸塩処理であることが好ましい態様である。

【0011】従来の技術では、珪酸塩処理等により親水化処理を施した支持体上に直接感光層を設けていたため、感光層と支持体との密着性が悪く、耐刷性能が著しく低かったが、本発明においては、酸基を有するモノマーとオニウム基を有するモノマーとを有する重合体を含有する中間層を支持体と感光層との間に設けたことにより、従来技術と比べ、支持体と感光層との密着性が向上し、耐刷性能が著しく向上した。一方、非画像部においては、前記中間層に含有される酸基がアルカリ現像液で容易に解離するため、この高分子化合物は支持体表面から溶解除去される。さらに、本発明にかかる中間層に含有される化合物には、オニウム基も含まれているため、酸基のみを有する中間層を用いたもの(特開平10-69092号公報に記載の発明等)と比し、該化合物の溶解性は更に大きい。従って、本発明においては、現像処理により親水化処理された支持体表面が容易に露出するため、汚れの発生防止効果の著しい向上がみられる。

#### 【0012】

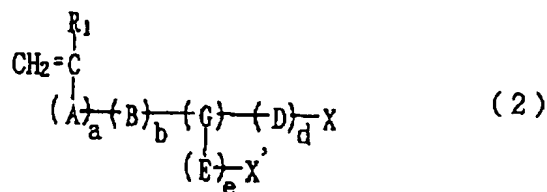
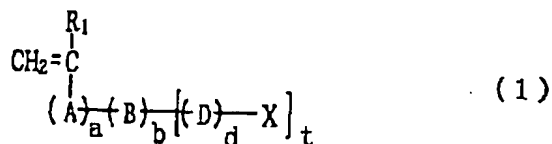
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。即ち、本発明は、親水化処理が施された支持体上に、少なくとも、酸基を有するモノマーと、オニウム基を有するモノマーと、を有する重合体を含有する中間層と、少なくとも、(A) アルカリ可溶性高分子化合物、(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を含有する感光層と、が順次設けられたことを特徴とする平板印刷版用原版に関するものである。

【0013】本発明の平板印刷版用原版について説明する。前記平板印刷版用原版は、支持体上に、酸基を有するモノマー及びオニウム基を有するモノマーを有する重合体を含有する中間層と、赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物(以下、単に「感光性組成物」と称することがある。)を含有する感光層と、を有してなる。

【0014】〔中間層〕以下、本発明の平板印刷版用原版における中間層に含有される重合体について詳しく説明する。本発明にかかる中間層に含有される重合体は、少なくとも酸基を有するモノマー及びオニウム基を有するモノマーを重合してなる化合物である。ここで、酸基としては、酸解離指数( $pK_a$ )が7以下の酸基が好ましく、より好ましくは $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2$ 、 $-SO_2NHSO_2$ 、 $-$ であり、特に好ましくは $-COOH$ である。また、オニウム基として好ましいものは、周期律表第V族あるいは第IV族の原子からなるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子あるいはイオウ原子からなるオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子からなるオニウム基である。本発明の重合体の中で、好ましくは、この重合体の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーあるいはウレタン樹脂あるいはポリエステルあるいはポリアミドであることを特徴とする重合体化合物である。より好ましくは、この重合体の主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーであることを特徴とする重合体化合物である。特に好ましくは、酸基を有するモノマーが下記的一般式(1)あるいは一般式(2)で表される化合物であり、オニウム基を有するモノマーが後記の一般式(3)、一般式(4)あるいは一般式(5)で表される化合物であることを特徴とする重合体化合物である。

#### 【0015】

##### 【化1】



【0016】式中、Aは2価の連結基を表す。Bは芳香族基あるいは置換芳香族基を表す。D及びEはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Gは3価の連結基を表す。X及びX'はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基あるいはそのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩を表す。R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。a、b、d、eはそれぞれ独立して0または1を表す。tは1～3の整数である。酸基を有するモノマーの中でより好ましくは、Aは-COO-または-CONH-を表し、Bはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子あるいはアルキル基である。D及びEはそれぞれ独立してアルキレン基あるいは分子式がC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>SあるいはC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>Nで表される2価の連結基を表す。Gは分子式がC<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O、C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>SあるいはC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>Nで表される3価の連結基を表す。但し、ここで、nは1～12の整数を表す。X及びX'はそれぞれ独立してカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、硫酸モノエステルあるいは燐酸モノエステルを表す。R<sub>1</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。a、b、d、eはそれぞれ独立して0または1を表すが、aとbは同時に0ではない。酸基を有するモノマーの中で特に好ましくは一般式(1)で示す化合物であり、Bはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基あるいは炭素数1～3のアルキル基である。

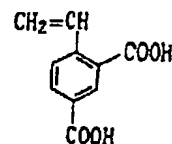
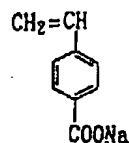
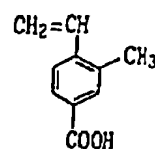
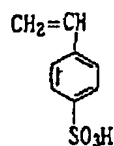
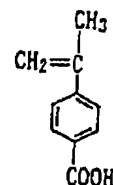
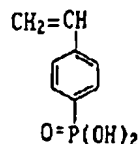
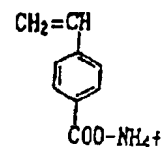
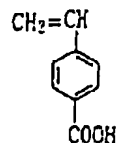
D及びEはそれぞれ独立して炭素数1～2のアルキレン基あるいは酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。R<sub>1</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。Xはカルボン酸基を表す。aは0であり、bは1である。

【0017】酸基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

(酸基を有するモノマーの具体例) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸

【0018】

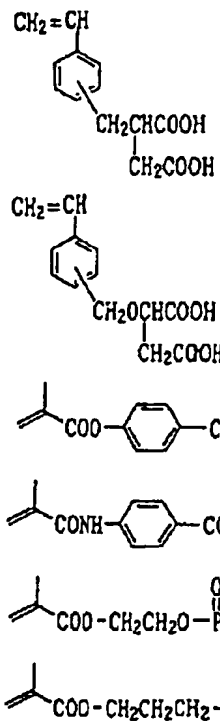
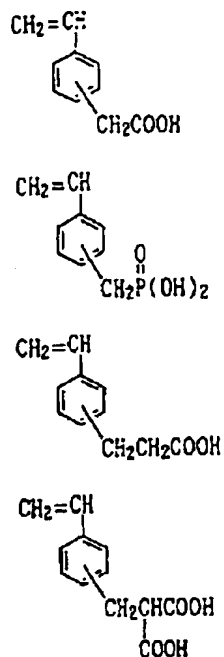
【化2】



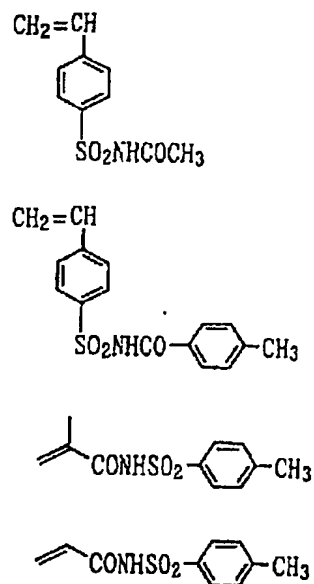
【0019】

【化3】

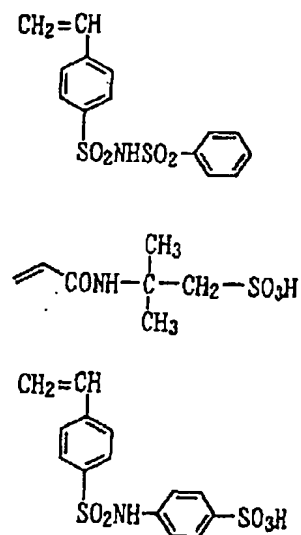
7



【0020】



【化4】

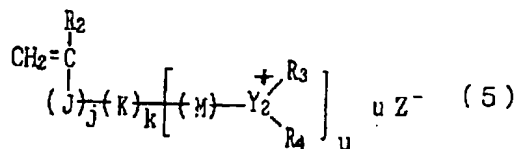
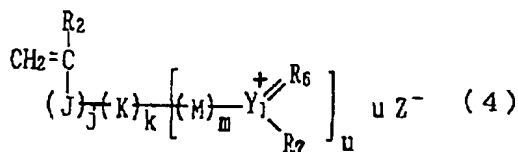
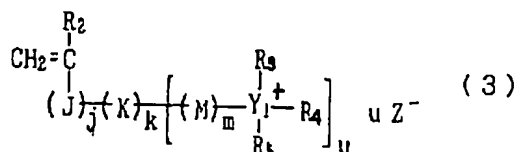


【0021】次に、オニウム基を有するモノマーである、下記一般式(3)、(4)、(5)で表わされるポリマーについて説明する。

【0022】

【化5】

9



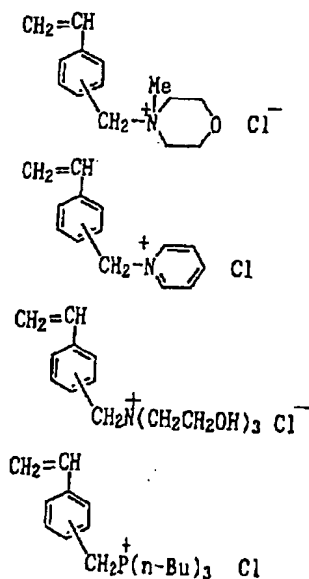
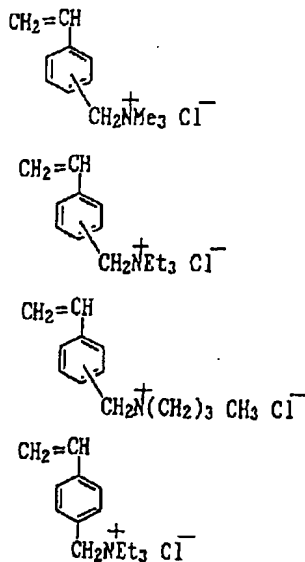
【0023】式中、Jは2価の連結基を表す。Kは芳香族基あるいは置換芳香族基を表す。Mはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Y<sub>1</sub>は周期率表第V族の原子を表し、Y<sub>2</sub>は周期率表第VI族の原子を表す。Z<sup>-</sup>は対アニオンを表す。R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>はそれぞれ独立して水素原子あるいは場合によっては置換基が結合してもよいアルキル基、芳香族基、アラルキル基を表し、R<sub>6</sub>はアルキリジン基あるいは置換アルキリジンを表すが、R<sub>3</sub>とR<sub>6</sub>あるいはR<sub>5</sub>とR<sub>7</sub>はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、k、mはそれぞれ独立して0または1を表す。uは1～3の整数を表す。オニウム基を有するモノマーの中でより好ましくは、Jは-COO-または-CONH-を表し、Kはフェニレン基あるいは

置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子あるいはアルキル基である。Mはアルキレン基あるいは分子式がC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>SあるいはC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>Nで表される2価の連結基を表す。但し、ここで、nは1～12の整数を表す。Y<sub>1</sub>は窒素原子またはリン原子を表し、Y<sub>2</sub>はイオウ原子を表す。Z<sup>-</sup>はハロゲンイオン、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>あるいはR<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表す。R<sub>2</sub>は水素原子またはアルキル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>7</sub>はそれぞれ独立して水素原子あるいは場合によっては置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基、アラルキル基を表し、R<sub>6</sub>は炭素数1～10のアルキリジン基あるいは置換アルキリジンを表すが、R<sub>3</sub>とR<sub>6</sub>あるいはR<sub>5</sub>とR<sub>7</sub>はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、k、mはそれぞれ独立して0または1を表すが、jとkは同時に0ではない。R<sub>8</sub>は置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基、アラルキル基を表す。オニウム基を有するモノマーの中で特に好ましくは、Kはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水素原子あるいは炭素数1～3のアルキル基である。Mは炭素数1～2のアルキレン基あるいは酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。Z<sup>-</sup>は塩素イオンあるいはR<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表す。R<sub>2</sub>は水素原子あるいはメチル基を表す。jは0であり、kは1である。R<sub>3</sub>は炭素数1～3のアルキル基を表す。

【0024】オニウム基を有するモノマーの具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。(オニウム基を有するモノマーの具体例)

【0025】

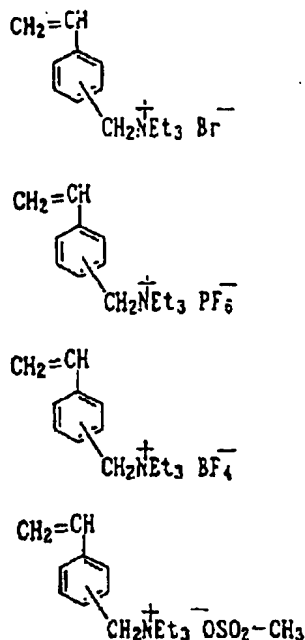
【化6】



【0026】

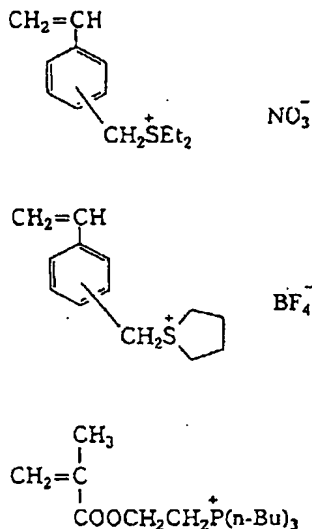
【化7】

11



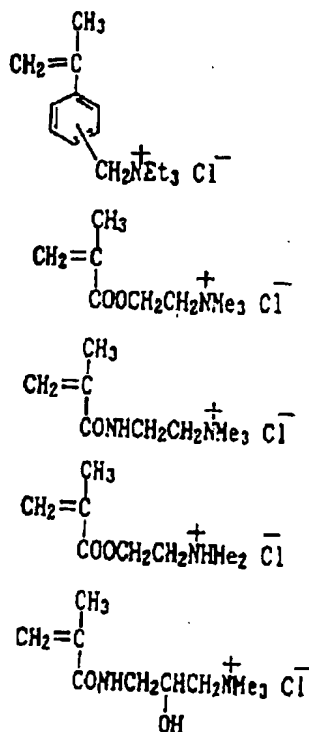
【0027】

【化8】



【0028】また、酸基を有するモノマーは1種類あるいは2種類以上組み合わせて用いても良く、また、オニウム基を有するモノマーも1種類あるいは2種類以上組み合わせて用いても良い。更に、当該発明に係る重合体は、モノマーあるいは組成比あるいは分子量の異なるものを2種類以上混合して用いてもよい。この際、酸基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、酸基を有するモノマーを1モル%以上、好ましくは5モル%以上含み、オニウム基を有するモノマーを重合成分として有する重合体は、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上、好ましくは5モル%以上含むことが望まし

12



い。

【0029】更に、これらの重合体は、以下の(1)～(14)に示す重合性モノマーから選ばれる少なくとも1種を共重合成分として含んでもよい。

(1) N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-またはm-ブromo-p-ヒドロキシスチレン、o-またはm-クロル-p-ヒドロキシスチレン、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート等の芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびビドロキシスチレン類、

(2) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびそのハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステルなどの不飽和カルボン酸、

【0030】(3) N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミドなどのメタクリルア

40

50



ミド類、また、*o*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*m*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニルナフチル)アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、*o*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホンフェニルナフチル)メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、

【0031】(4) トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホンアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよいフェニルスルホンメタクリルアミド。

(5) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの(置換)アクリル酸エステル、

(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの(置換)メタクリル酸エステル、

【0032】(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-ヘキシルメタクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルメタクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-

フェニルメタクリルアミド、*N*-ベンジルアクリルアミド、*N*-ベンジルメタクリルアミド、*N*-ニトロフェニルアクリルアミド、*N*-ニトロフェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルアクリルアミドおよび*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

【0033】(10) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、

(11) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

(12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、

(13) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、

(14) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

【0034】なお、ここで使用する重合体には酸基を有するモノマーを1モル%以上、好ましくは5モル%以上含み、オニウム基を有するモノマーを1モル%以上、好ましくは5モル%以上含むことが望ましい。さらに、酸基を有するモノマーが20モル%以上含まれると、アルカリ現像時の溶解除去が一層促進され、オニウム基を有するモノマーが1モル%以上含まれると酸基との相乗効果により密着性が一層向上される。また、酸基を有する構成成分は1種類あるいは2種類以上組み合わせても良く、また、オニウム基を有するモノマーも1種類あるいは2種類以上組み合わせても良い。更に、当該発明に係る重合体は、モノマーあるいは組成比あるいは分子量の異なるものを2種類以上混合して用いてもよい。次に、当該発明に用いられる重合体の代表的な例を以下に示す。なお、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

【0035】

【化9】

## 代表的な高分子化合物の具体例

標 号	数平均分子量 ( $\bar{M}_n$ )
No. 1	2,100
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{85}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{15}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Cl}^- \end{array}$	
No. 2	4,800
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{85}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{10}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Cl}^- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_5\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3 \text{Cl}^- \end{array}$	
No. 3	3,200
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{90}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{10}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3 \text{Cl}^- \end{array}$	
No. 4	2,300
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{40}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{60}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{P}^+(\text{n-Bu})_3 \text{Cl}^- \end{array}$	
No. 5	1,400
$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{50}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})_{50}\text{---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_2\text{S}^+ \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{BF}_4^- \end{array}$	

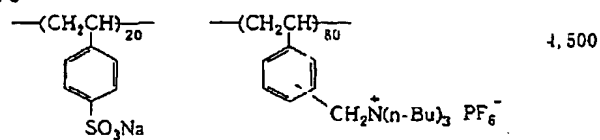
17

18

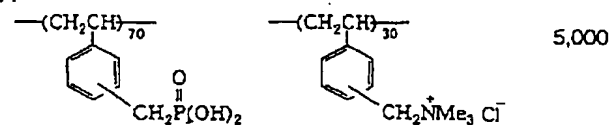
構 造

数平均分子量 (Mn)

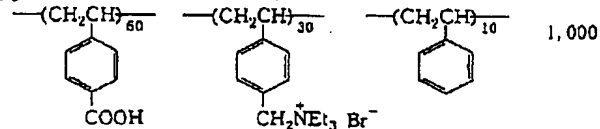
No. 6



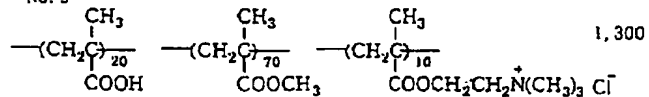
No. 7



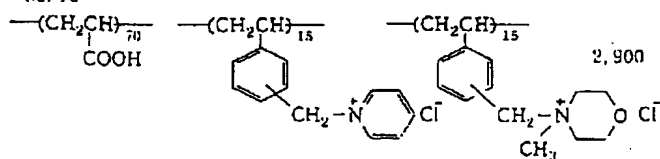
No. 8



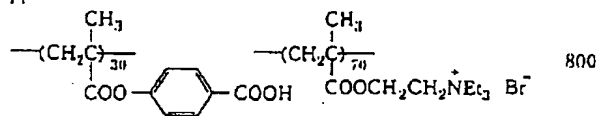
No. 9



No. 10



No. 11



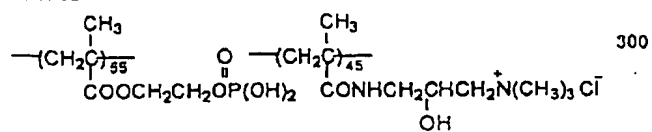
【0037】

【化11】

構造

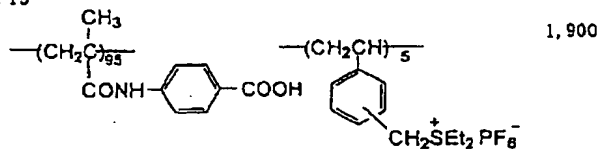
数平均分子量 (Mn)

No. 12



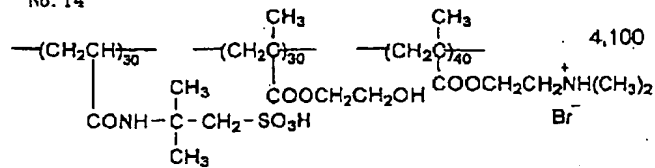
300

No. 13



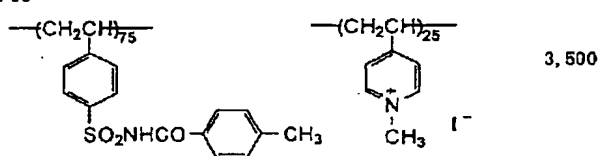
1,900

No. 14



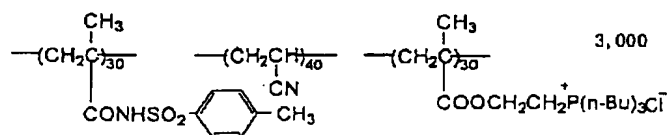
4,100

No. 15



3,500

No. 16



3,000

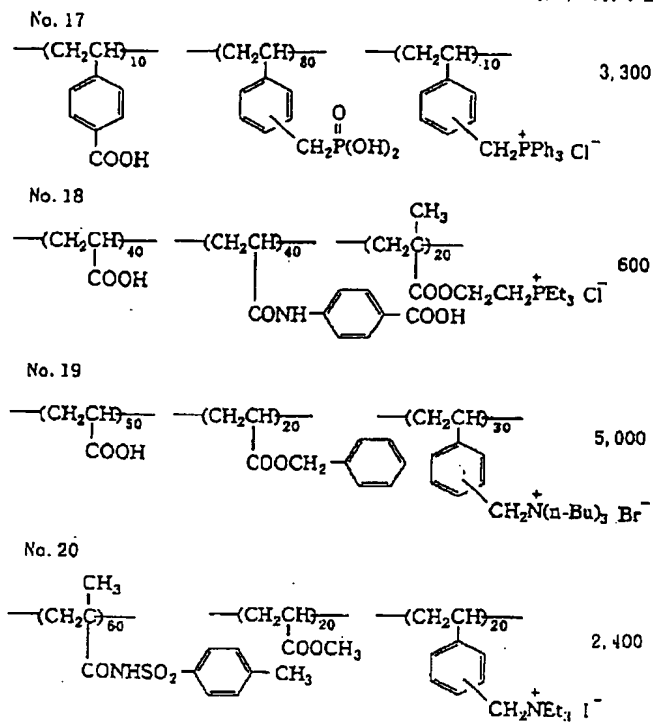
[ 0 0 3 8 ]

[ 化 1 2 ]

21

22

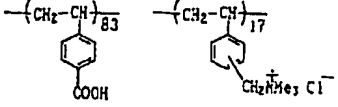
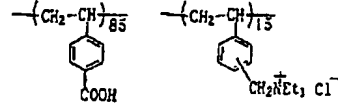
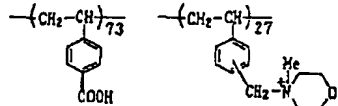
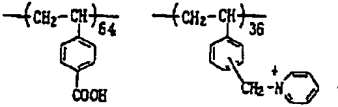
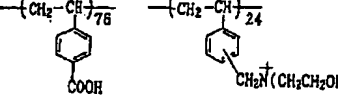
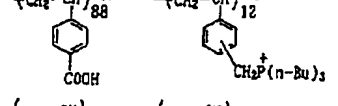
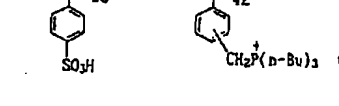
構造

数平均分子量( $\bar{M}_n$ )

【 0 0 3 9 】

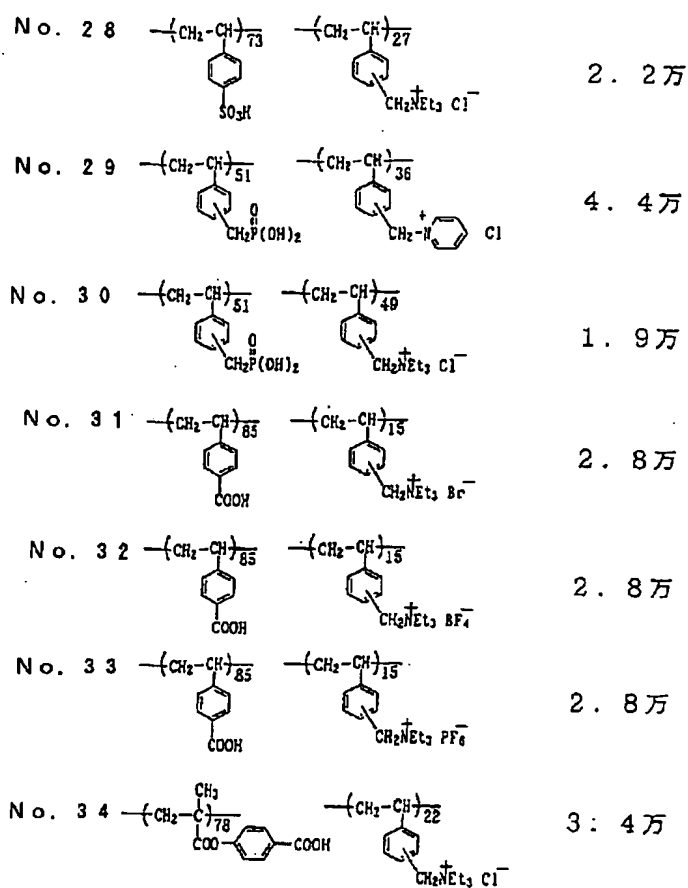
【 化 1 3 】

## 代表的な高分子化合物の例

構造	分子量 (Mw)
No. 21 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{83}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{17}\text{---}$ 	3.2 万
No. 22 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{85}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{15}\text{---}$ 	2.8 万
No. 23 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{73}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{27}\text{---}$ 	2.6 万
No. 24 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{64}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{36}\text{---}$ 	4.1 万
No. 25 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{76}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{24}\text{---}$ 	1.1 万
No. 28 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{88}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{12}\text{---}$ 	1.7 万
No. 27 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{58}\text{---}$ $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_{42}\text{---}$ 	3.6 万

## 構造

分子量 (Mw)

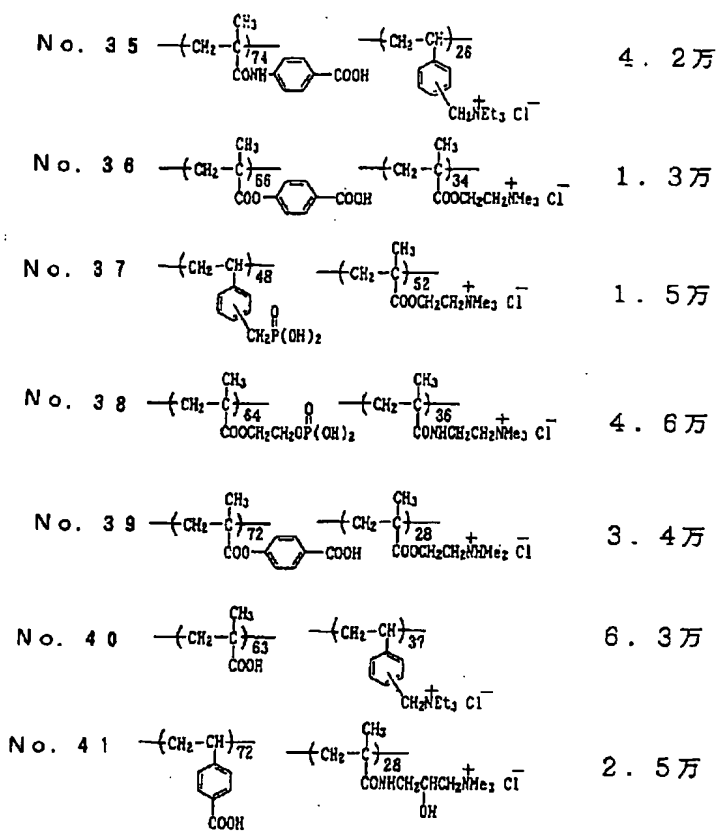


【0041】

【化15】

## 構造

分子量 (Mw)



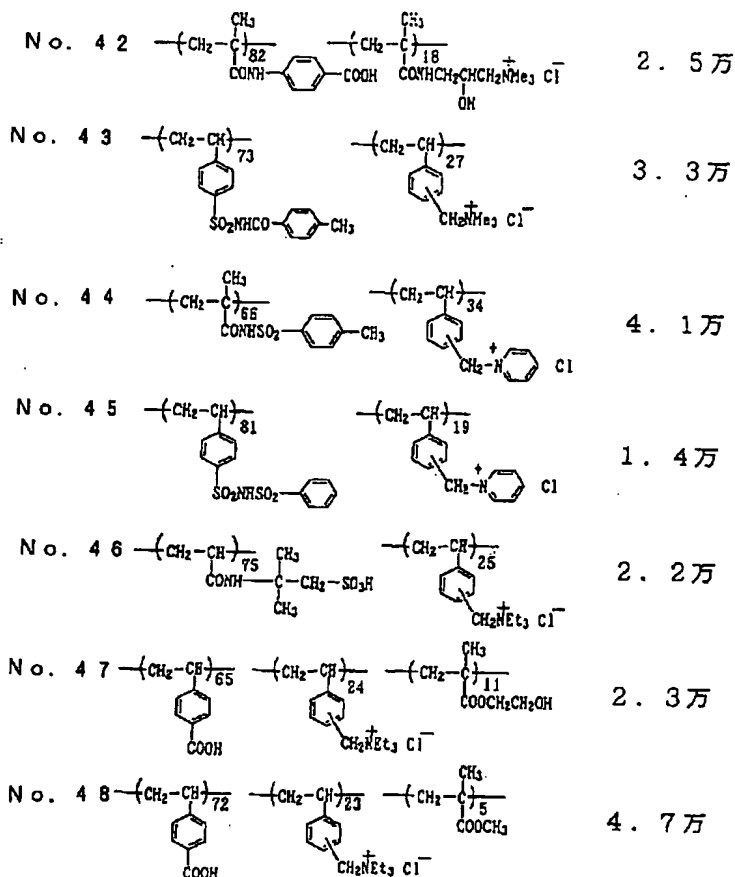
[0042]

[化16]



## 構造

## 分子量 (Mw)



【0043】本発明に係る重合体は、一般にはラジカル連鎖重合法を用いて製造することができる（“Textbook of Polymer Science” 3rd ed, (1984) F.W. Billmeyer, A Wiley-Interscience Publication参照）。

【0044】本発明に係る重合体の分子量は広範囲であってもよいが、光散乱法を用いて測定したとき、重合平均分子量 (Mw) が500~2,000,000であることが好ましく、1,000~600,000の範囲であることがさらに好ましい。また、NMR測定における末端基と側鎖官能基との積分強度より算出される数平均分子量 (Mn) が300~500,000であることが好ましく、500~100,000の範囲であることがさらに好ましい。分子量が上記の範囲よりも小さいと、基板との密着力が弱くなり、耐刷性の劣化が生じる。一方、分子量が上記の範囲を超えて高くなると、支持体への密着力が強くなりすぎ、非画像部の感光層残渣を十分に除去することができなくなる。また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましい。

【0045】上記範囲の分子量を有する重合体は、対応する単量体を共重合する際に、重合開始剤及び連鎖移動剤を併用し、添加量を調整することより得ることができ

る。なお、連鎖移動剤とは、重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる物質のことを示し、その移動反応の起こり易さは、連鎖移動定数Csで表される。本発明で用いられる連鎖移動剤の連鎖移動定数Cs×10<sup>4</sup>（60℃）は、0.01以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、1以上であることが特に好ましい。重合開始剤としては、ラジカル重合の際に一般によく用いられる過氧化物、アゾ化合物、レドックス開始剤をそのまま利用することができる。これらの中でアゾ化合物が特に好ましい。

【0046】連鎖移動剤の具体例としては、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化合物、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類、2-メチル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等のオレフィン類、エタントール、ブタントール、ドデカントール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフェノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタン等の含イオウ化合物等が挙げられるが、これらに限

定されるものではない。より好ましくは、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフエノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタンであり、特に好ましくは、エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィドである。

【0047】また、この重合体中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20wt%以下であることが好ましく、また10wt%以下であることが更に好ましい。

【0048】次に、本発明に係る重合体の合成例を示す。

【合成例1】重合体（No. 1）の合成

p-ビニル安息香酸〔北興化学工業（株）製〕50.4g、トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムクロリド15.2g、メルカプトエタノール1.9gおよびメタノール153.1gを2リットルの3口フラスコに取り、窒素気流下撹拌しながら、加熱し60℃に保った。この溶液に2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2.8gを加え、そのまま30分間撹拌を続けた。その後、この反応液に、p-ビニル安息香酸201.5g、トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムクロリド60.9g、メルカプトエタノール7.5gおよび2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル11.1gをメタノール612.3gに溶解させた溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を65℃に上げ、窒素気流下10時間撹拌を続けた。反応終了後、室温まで放冷すると、この反応液の収量は1132gであり、その固形分濃度は30.5wt%であった。更に、得られた生成物の数平均分子量（Mn）を<sup>13</sup>C-NMRスペクトルより求めた結果、その値は2100であった。

【0049】【合成例2】重合体（No. 2）の合成  
トリエチル（p-ビニルベンジル）アンモニウムクロリドの代わりに、トリエチル（ビニルベンジル）アンモニウムクロリドのm/p体（2/1）混合物を、更に、メルカプトエタノールの代わりにメルカプトプロピオン酸エチルを用いること以外は合成例1と同様の操作を行い、数平均分子量（Mn）4,800の重合体を得た。

【0050】【合成例3】重合体（No. 25）の合成  
p-ビニル安息香酸〔北興化学工業（株）製〕146.9g（0.99mol）、ビニルベンジルトリメチルア

ンモニウムクロリド44.2g（0.21mol）および2-メトキシエタノール446gを1Lの3口フラスコに取り、窒素気流下撹拌しながら、加熱し75℃に保った。次に2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2,76g（12mmol）を加え、撹拌を続けた。2時間後、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2,76g（12mmol）を追加した。更に、2時間後、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2,76g（12mmol）を追加した。2時間撹拌した後、室温まで放冷した。この反応液を撹拌下12Lの酢酸エチル中に注いだ。析出する固体を濾取し、乾燥した。その収量は189.5gであった。得られた固体は光散乱法で分子量測定を行った結果、重量平均分子量（Mw）は3.2万であった。

【0051】本発明に係る他の重合体も同様の方法で合成される。

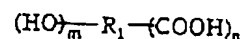
【0052】また、本発明の感光性平版印刷版における中間層には、前記重合体に加え下記一般式（6）で示される化合物を添加することもできる。

一般式（6）

【0053】

【化17】

一般式（6）



【0054】（式中、R<sub>1</sub>は炭素数6～14のアリーレン基を表し、m、nは独立して1から3の整数を表す。）

上記一般式（6）で示される化合物について、以下に説明する。R<sub>1</sub>で表わされるアリーレン基の炭素数は6～14が好ましく、6～10がさらに好ましい。R<sub>1</sub>で表わされるアリーレン基として具体的には、フェニレン基、ナフチル基、アンスリル基、フェナスリル基等が挙げられる。R<sub>1</sub>で表わされるアリーレン基は炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数6～10のアリール基、カルボン酸エステル基、アルコキシ基、フェノキシ基、スルホン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホニルアミド基、ニトロ基、ニトリル基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、トリエチルアンモニウムクロライド基等で置換されていてもよい。

【0055】一般式（6）で示される化合物の具体的な例としては、例えば、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸などが挙げられる。但し、上記の具体例に限定されるものではなく、また、一般式（6）で示される化合物を1

種類または2種類以上混合して用いてもよい。

【0056】本発明に係る上記重合体と、必要に応じて添加される上記一般式(6)で示される化合物を含む中間層は、後述する親水化処理を施したアルミニウム支持体上に種々の方法により塗布して設けられる。

【0057】この中間層は次の方法で設けることができる。メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤あるいはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に本発明に係る重合体および必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液をアルミニウム支持体上に塗布、乾燥して設ける塗布方法。あるいはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤あるいはこれらの有機溶剤と水との混合溶剤に、本発明に係る重合体および必要に応じて添加される一般式(6)で示される化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム支持体を浸漬し、しかる後、水洗あるいは空気などによって洗浄、乾燥して中間層を設ける塗布方法を挙げることができる。

【0058】前者の方法では、上記化合物合計で0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.005~20重量%、好ましくは0.01%~10重量%であり、浸漬温度0℃~70℃、好ましくは5~60℃であり、浸漬時間は0.1秒~5分、好ましくは0.5秒~120秒である。

【0059】上記の溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸などの無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸、フェニルホスホン酸などの有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸などの有機カルボン酸など種々有機酸性物質、ナフタレンスルホンクロライド、ベンゼンスルホンクロライドなどの有機クロライド等によりpHを調整し、pH=0~12、より好ましくはpH=0~6の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために紫外光や可視光、赤外光などを吸収する物質を添加することもできる。

【0060】本発明の中間層を構成する化合物の乾燥後の被覆量は、合計で1~100mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは2~70mg/m<sup>2</sup>である。上記被覆量が1mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な効果が得られない。また100mg/m<sup>2</sup>よりも多くても同様である。

【0061】〔感光層〕前記感光層に含まれる赤外線レーザ用ボジ型感光性組成物は、少なくとも、(A)アルカリ可溶性高分子化合物、(B)該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により

該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C)光を吸収して発熱する化合物を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

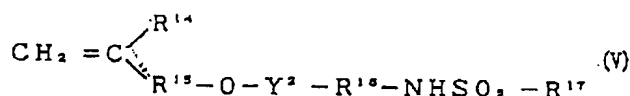
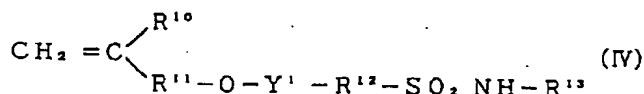
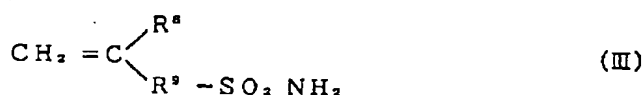
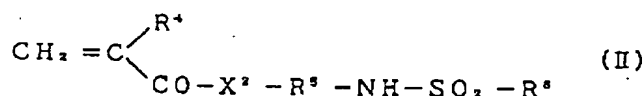
【0062】-(A)アルカリ可溶性高分子化合物- 本発明に使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、(3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0063】(1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0064】フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせ

使用してもよい。更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0065】(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が



【0067】式中、 $\text{X}^1$  及び  $\text{X}^2$  は、それぞれ  $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^7-$  を示す。 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^4$  は、それぞれ水素原子又は  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{12}$  及び  $\text{R}^{16}$  は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^{13}$  は、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^{17}$  は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  及び  $\text{R}^{14}$  は、水素原子又は  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{11}$  及び  $\text{R}^{15}$  は、それぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、それぞれ単結合又は  $-\text{CO}-$  を表す。具体的には、*m*-アミノスルホンルフェニルメタクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホンルフェニル)

としては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基  $-\text{NH}-\text{SO}_2-$  と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホンル基又は置換スルホンルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(I)～(V)で示される化合物が挙げられる。

【0066】

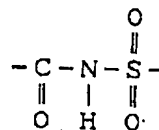
【化18】

アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0068】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に、下記式で表わされる活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0069】

【化19】



【0070】このような化合物としては、具体的には、*N*-(*p*-トルエンスルホンル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホンル)アクリルアミド等を好適

に使用することができる。

【0071】更に、本発明のアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0072】本発明において、アルカリ可溶性高分子化合物が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0073】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリ

ルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0074】本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものである。また、本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好ましい。

【0075】これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、前記感光層全固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化合物の添加量が30重量%未満であると感光層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0076】-(B)前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物-

該(B)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、(A)アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な塗布液を形成し得るとともに、(A)成分との相互作用により、該高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能を有する化合物を指す。また、この化合物は加熱によりこの溶解性低下作用が消滅するが、(B)成分自体が加熱により分解する化合物である場合、分解に充分なエネルギーがレーザの出力や照射時間等の条件によって付与されないと、溶解性の抑制作用の低下が不充分であり、感度が低下するおそれがあるため、(B)成分の熱分解温度は150℃以上であることが好ましい。

【0077】本発明に用いられる好適な(B)成分としては、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等、前記(A)成分と相互作用する化合物が挙げられる。(B)成分は、先に述べた如く

(A)成分との相互作用を考慮して適宜選択されるべきであり、具体的には、例えば、(A)成分としてノボラック樹脂を単独で用いる場合、後に例示するシアニン染料A等が好適に使用される。

【0078】(A)成分と(B)成分との配合比は、通常、99/1~75/25の範囲であることが好ましい。99/1よりも(B)成分が少ない場合、(A)成分との相互作用が不充分となり、アルカリ可溶性を阻害できず、良好な画像形成ができ難い。また、75/25よりも(B)成分が多い場合、相互作用が過大であるため著しく感度が低下し、いずれも好ましくない。

【0079】-(C)光を吸収して発熱する化合物-本発明における光を吸収して発熱する化合物とは、700以上、好ましくは750~1200nmの赤外域に光吸収域があり、この範囲の波長の光において、光/熱変換能を発現するものを指し、具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料もしくは染料を用いることができる。前記顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が利用できる。

【0080】前記顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔

料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0081】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0082】前記顔料の粒径は、0.01~10μmの範囲にあることが好ましく、0.05~1μmの範囲にあることが更に好ましく、0.1~1μmの範囲にあることが特に好ましい。顔料の粒径が0.01μm未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10μmを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。前記顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

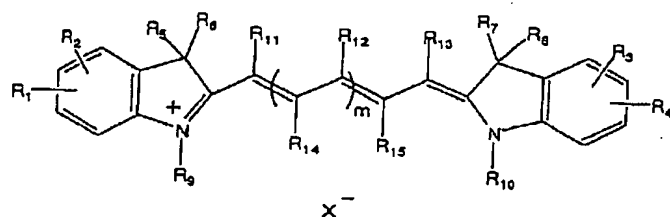
【0083】前記染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料等の染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、若しくは染料のうち赤外光、若しくは近赤外光を吸収するものが、赤外光若しくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0084】そのような赤外光、若しくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、若しくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-5

2940号、特開昭60-63744号等の公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等の公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434、875号公報に記載のシアニン染料、米国特許5、380、635号公報に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料等を挙げることができる。

【0085】また、前記染料として米国特許第5、156、938号公報に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3、881、924号公報に記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4、327、169号）公報に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4、283、475号公報に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等は特に好ましく用いられる。

【0086】また、前記染料として特に好ましい別の例として米国特許第4、756、993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を一般式（Z）



【0089】前記一般式（Z）中、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$  はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、 $R_1 \sim R_4$  としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。 $R_5 \sim R_{10}$  は、それぞれ独立に置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基を表し、ここで、 $R_5 \sim R_{10}$  としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル

挙げることができる。これらの顔料若しくは染料は、前記感光層全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1～10重量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。顔料若しくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなる。これらの染料若しくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料若しくは顔料とアルカリ可溶性高分子化合物は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

#### 【0087】—（B+C）成分—

本発明においては、（B）アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、（C）光を吸収して発熱する化合物とに換えて、双方の特性を有する一つの化合物（以下、「（B+C）成分」と称することがある）を含有することもでき、その化合物としては、例えば、下記一般式（Z）で表されるものが挙げられる。

#### 【0088】

#### 【化20】

基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0090】 $R_{11} \sim R_{13}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、ここで、 $R_{12}$  は、 $R_{11}$  又は  $R_{13}$  と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$  の場合は、複数の  $R_{12}$  同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$  としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R_{12}$  同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロ

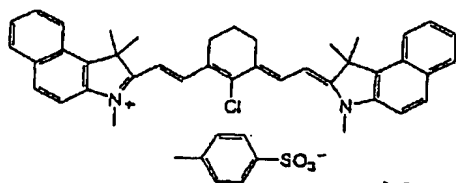
ゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。 $R_{14} \sim R_{18}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R_{14}$ は $R_{15}$ と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の $R_{14}$ どうしが結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{14} \sim R_{18}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 $R_{14}$ どうしが結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

【0091】前記一般式(2)において、 $X^-$ は、アニオンを表す。アニオンの具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好ましく用いられる。

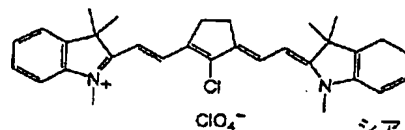
【0092】前記一般式(2)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例に制限されるものではない。

【0093】

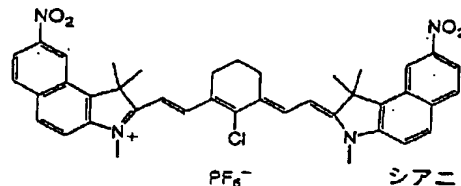
【化21】



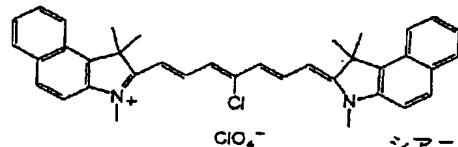
シアニン染料A



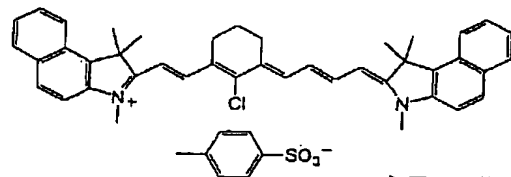
シアニン染料B



シアニン染料C



シアニン染料D



シアニン染料E

【0094】前記(B+C)成分は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(C)成分の特性)を有し、しかも700～1200nmの赤外域に吸収域をもち、更にアルカリ可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(B)成分の特性を有する)ために該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0095】本発明において、(B)成分、(C)成分に換えて、前記のシアニン染料の如く双方の特性を兼ね備える化合物(B+C)成分を用いる場合、この化合物の添加量は、(A)成分に対して、99/1～70/30の範囲が感度の観点から好ましく、99/1～75/25の範囲がより好ましい。

【0096】—その他の成分—

本発明に係る前記感光性組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホニル化合物類を併用することでも



きる。前記環状酸無水物としては、米国特許第 4, 115, 128 号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- $\Delta^1$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が使用できる。前記フェノール類としては、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。前記有機酸類としては、特開昭 60-88942 号、特開平 2-96755 号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類等があり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸、ビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルジスルホン等が挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類、及びスルホニル化合物類の前記感光性組成物固形分中に占める割合は、0.05~20 重量%が好ましく、0.1~15 重量%がより好ましく、0.1~10 重量%が特に好ましい。

【0097】また、本発明における前記感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭 62-251740 号公報や特開平 3-208514 号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 59-121044 号公報、特開平 4-13149 号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。前記非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。前記両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の前記感光性組成物固形分中に占める割合

は、0.05~15 重量%が好ましく、0.1~5 重量%がより好ましい。

【0098】本発明における前記感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。前記焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せが代表として挙げられる。具体的には、特開昭 50-36209 号、同 53-8128 号の各公報に記載されているオ-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハログニドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭 53-36223 号、同 54-74728 号、同 60-3626 号、同 61-143748 号、同 61-151644 号及び同 63-58440 号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せが挙げられる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0099】前記画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料が挙げられる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(C. I. 42555)、メチルバイオレット(C. I. 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(C. I. 145170B)、マラカイトグリーン(C. I. 42000)、メチレンブルー(C. I. 52015)等を挙げることができる。また、特開昭 62-293247 号公報、及び特開平 5-313359 号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、前記感光性組成物固形分に対し、0.01~10 重量%、好ましくは0.1~3 重量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。

【0100】また、本発明に係る前記感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。更に、本発明に係る前記感光性組成物中には必要に応じ、キノンジアジド類、ジアゾ化合物等の光により分解する化合物を添加してもよい。これらの化合物の添加量は、前記感光性組成物固形分に対し、1

～5重量%が好ましい。

#### 【0101】—感光層の製法—

本発明にかかる感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。溶媒中の上記成分

(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1～50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0102】前記感光層中に、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、前記感光層全固形分に対して0.01～1重量%、更に好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0103】〔支持体〕本発明に使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙、若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0104】前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着さ

れたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1～0.6 mm程度、好ましくは0.15～0.4 mm、特に好ましくは0.2～0.3 mmである。

【0105】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蓚酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0106】陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度5～60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m<sup>2</sup>以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0 g/m<sup>2</sup>の範囲である。陽極酸化被膜が1.0 g/m<sup>2</sup>未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。尚、このような陽極酸化処理は平版印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも0.01～3 g/m<sup>2</sup>の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

【0107】支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化

処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第 2,714,066 号、同第 3,181,461 号、第 3,280,734 号及び第 3,902,734 号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭 36-22063 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第 3,276,868 号、同第 4,153,461 号、同第 4,689,272 号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

【0108】上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が 0.1~30 重量%、好ましくは 0.5~10 重量%であり、25℃での pH が 10~13 である水溶液に、例えば 15~80℃で 0.5~120 秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液の pH が 10 より低いと液はゲル化し 13.0 より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液の pH を高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第 IVB 族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのよう  
30 な硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、蓚酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第 IVB 族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蓚酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第 IVB 族金属塩は単独又は 2 以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は 0.01~10 重量%であり、更に好ましい範囲は 0.05~  
40 5.0 重量%である。珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0109】支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平 5-45885 号公報記載の有機高分子化合物および特開平 6-35174 号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属化合物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆

層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与えられる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0110】本発明の平版印刷版用原版においては、必要に応じて支持体上にオーバーコート層を設けることができる。

【0111】以上のようにして、本発明の平版印刷用原版を作成することができる。この平版印刷用原版は、波長 760 nm から 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光される。本発明においては、レーザ照射後すぐに現像処理を行っても良いが、レーザ照射工程と現像工程の間に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、80℃~150℃の範囲内で 10 秒~5 分間行うことが好ましい。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0112】必要に応じて加熱処理を行った後、本発明の平版印刷版用原版はアルカリ性水溶液にて現像される。本発明の平版印刷版用原版に使用される現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ剤水溶液が使用できる。この現像液および補充液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第 3 リン酸ナトリウム、第 3 リン酸カリウム、第 3 リン酸アンモニウム、第 2 リン酸ナトリウム、第 2 リン酸カリウム、第 2 リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ほう酸ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0113】これらのアルカリ剤は単独もしくは 2 種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物 M、O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭 54-62004 号公報、特公昭 57-7427 号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0114】更に自動現像機を用いて現像する場合には、所望により現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に補充することができる。これにより、アルカリ現像処理液のアルカリ濃度を高くすることができるため、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷用版材を処理することが可能となる。具体的には、前記アルカリ剤を前記アルカリ現像処理液が強アルカリ性、例えば、pHが12.5～13.5になるように、好ましくはpHが12.8～13.3になるように、前記アルカリ現像処理液に添加すればよい。

【0115】また、本発明においては、所望によりアルカリ現像処理液に性界面活性剤や有機溶剤を含有させることができる。添加可能な好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられるが、特に、ノニオン性界面活性剤が好ましい。アルカリ現像処理液にノニオン性界面活性剤を含有させれば、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性が維持されるため、上記のようなアルカリ強度の高い水溶液を補充した現像液で現像処理した場合であっても、安定に現像することが可能となる。これは、アルカリ可溶性高分子化合物とノニオン性界面活性剤との相互作用に起因するものと考えられる。また、上記相互作用は、ノニオン性界面活性剤がエチレンオキシド鎖又はプロピレンオキシド鎖を含んでいる場合に強く働き、エチレンオキシド鎖を含んでいる場合に特に強く働く。これは、アルカリ可溶性基、特にフェノール性水酸基とエチレンオキシド鎖が強く相互作用するためであると考えられる。

【0116】前記ノニオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、従来公知のものであれば、いずれも用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアリルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等が挙げられる。

【0117】これらのノニオン性界面活性剤の前記アルカリ現像処理液に対する添加量は、好ましくは、0.0

0.1～5重量%であり、より好ましくは、0.01～3重量%であり、特に好ましくは、0.1～3重量%である。前記添加量が、0.001重量%より少ない場合には、ノニオン性界面活性剤が有効に作用しなくなることがあり、5重量%よりも多い場合には、相互作用が強すぎ、現像されなくなることがある。また、これらのノニオン性界面活性剤の重量平均分子量は、300～50,000が好ましく、500～5,000が特に好ましい。これらのノニオン性界面活性剤は単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。

【0118】更に、本発明においては、現像性の促進や現像カスの分散、感光性平版印刷版用原版の画像部の親インキ性を高める等の目的で、所望により、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸等の無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、現像安定剤、有機カルボン酸、消泡剤、ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤、硬水軟化剤、有機溶剤、更に、公知の防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤等をその他の成分として前記アルカリ現像処理液に添加することができる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版用原版を使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0119】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に依じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0120】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後で

スクイージ、あるいは、スクイージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0121】整面液の塗布量は一般に0.03～0.8 g/m<sup>2</sup> (乾燥重量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ (たとえば富士写真フイルム (株) より販売されているバーニングプロセッサ: BP-1300) など高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0122】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0123】[アルカリ可溶性高分子化合物の作製] 攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツロフラスコにメタクリル酸31.0g (0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g (0.36モル) 及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g (0.36モル) を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0124】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g (0.30モル) を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた (収量46.9g)。

【0125】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツロフラスコに、N-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド5.04g (0.0210モル)、メタクリル酸エチル2.05g (0.0180モル)、アクリロニトリル1.11g (0.021モル) 及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬 (株) 製) 0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物に更にN-(p-アミノスルホンルフェニル)メタクリルアミド5.04

g、メタクリル酸エチル2.05g、アクリロニトリル1.11g、N,N-ジメチルアセトアミド20g及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後更に65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこのアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量 (ポリスチレン標準) を測定したところ53,000であった。

【0126】[基板の作製] 厚み0.3mmのアルミニウム板 (材質1050) をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥して基板[A]を作製した。基板[A]を珪酸ナトリウム2重量%水溶液で25℃で15秒処理し、水洗して基板[B]を作製した。上述の様に作製された基板[B]上に、下記の本発明にかかる重合体 (表1の重合体) を含む溶液を塗布した後80℃で15秒間乾燥し、中間層を設けた。乾燥後の被覆量は、15mg/m<sup>2</sup>であった。

【0127】

表1の重合体	0.3g
メタノール	100g
水	1g

【0128】

【表1】

	基 板	中間層ポリマー	感光層塗布液
実施例 1	B	例示化合物No 1	塗布液 1
実施例 2	B	例示化合物No 21	塗布液 1
実施例 3	B	例示化合物No 1	塗布液 2
実施例 4	B	例示化合物No 21	塗布液 2
比較例 1	A	—	塗布液 1
比較例 2	A	—	塗布液 2
比較例 3	B	—	塗布液 1
比較例 4	B	P-1	塗布液 1

【0129】 上述の様に作製された基板上に以下の組成の感光層形成用塗布液 1 を塗布量が  $1.8 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、平版印刷版用原版 1 を得た（実施例 1、2）。同様に、作製された基板上に以下の組成の感光層形成用塗布液 2 を塗布量が  $1.8 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、平版印刷版用原版 2 を得た（実施例 3、4）。

【0130】

〔感光層形成用塗布液 1〕

- ・アルカリ可溶性高分子化合物〔（A）成分〕 0.7 g
- ・シアニン染料 B〔（B+C）成分〕 0.1 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・ビクトリアピュアブルー BOH の対アニオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.02 g
- ・フッ素系界面活性剤（メガファック F-177、大日本インキ化学工業（株）製） 0.05 g
- ・γ-ブチラクトン 8 g
- ・メチルエチルケトン 8 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 4 g

【0131】

30

〔感光層形成用塗布液 2〕

- ・m, p-クレゾールノボラック（m/p 比=6/4、重量平均分子量 3500、未反応クレゾール 0.5 重量%含有） 1.0 g
- ・シアニン染料 B〔（B+C）成分〕 0.1 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・エチルパイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02 g
- ・フッ素系界面活性剤（メガファック F-177、大日本インキ化学工業（株）製） 0.05 g
- ・γ-ブチラクトン 8 g
- ・メチルエチルケトン 8 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 4 g

【0132】 現像処理工程において使用されるアルカリ 現像処理液を以下の処方に従って調製した。

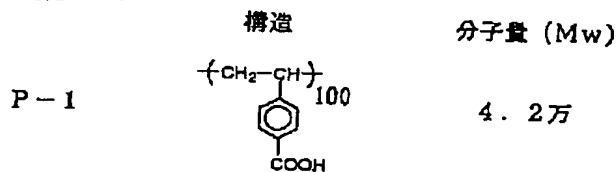
- ・D-ソルビトール 5.1 重量部
- ・水酸化ナトリウム 1.1 重量部
- ・トリエタノールアミン・エチレンオキサイド付加物（30 モル） 0.03 重量部
- ・水 93.8 重量部

【0133】 比較のため、基板〔A〕上に中間層を設け 50 ていない基板を作製し、該基板上に感光層形成用塗布液

1 及び 2 を塗布量が  $1.8 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、平版印刷版用原版を得た（比較例 1 及び 2）。更に比較のため、基板 [B] 上に中間層を設けていない基板を作製し、感光層形成用塗布液 1 を塗布量が  $1.8 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、平版印刷版用原版を得た（比較例 3）。更に、基板 [B] 上に特開平 10-69092 号公報に記載の重合体である、以下に示す P-1 を含有する溶液を塗布した後  $80^\circ\text{C}$  で 15 秒間乾燥し、中間層を設けた。乾燥後の被覆量は、 $1.5 \text{ mg/m}^2$  であった。その後、この基板上に感光層形成塗布液 1 を塗布量が  $1.8 \text{ g/m}^2$  になるよう塗布し、平版印刷版用原版を得た（比較例 4）。

【0134】

【化 22】



【0135】得られた平版印刷版用原版を、出力 500 mW、波長 830 nm、ビーム径  $17 \mu\text{m}$  ( $1/e^2$ ) の半導体レーザを用いて主走査速度  $5 \text{ m/秒}$  にて露光した後、前記のように調製した現像液及びリンス液 FR-

3 (1:7) を仕込んだ自動現像機（富士写真フイルム（株）製：「PS プロセッサ 900 VR」）を用いて現像し、以下の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0136】〔非画像部の溶解性〕露光部分に残存する膜の状態を目視で観察し、以下の基準により評価した。

○：膜が全く残っていない場合

×：露光部分に部分的に残膜が残っている場合

【0137】〔耐刷性能〕本発明の平版印刷版用原版を小森印刷機（株）製印刷機リスロンに装着し、これを用いて印刷した際に、どれだけの枚数を正常に印刷できるかに基づいて評価した。正常に印刷できた枚数が多いほど、耐刷性が良好であることを示す。

【0138】〔放置汚れ〕本発明の平版印刷版用原版をハイデル製印刷機 SOR-M に装着し、これを用いて 2000 枚印刷した後、印刷版を印刷機から外し、60 分間放置し、その後再度印刷を開始して非画像部におけるインキの払われかたを観察し、以下の基準に従って評価した。

○：印刷の再開後、非画像部に付着したインキが直ぐに払われた場合

△：インキが払われるまでにやや時間がかかった場合

×：インキが払われるまでにかなり時間がかかった場合

【0139】

【表 2】

	非画像部溶解性	耐刷 (万枚)	放置汚れ
実施例 1	○	8.0	○
実施例 2	○	7.0	○
実施例 3	○	8.0	○
実施例 4	○	7.0	○
比較例 1	×	8.0	×
比較例 2	×	7.0	×
比較例 3	○	0.5	△
比較例 4	○	4.0	△

【0140】表 2 の結果より、本発明の平版印刷版用原版は、非画像部のアルカリ現像液に対する溶解性が高く、放置汚れの発生も無く、耐刷性能にも優れていることが分かる。一方、中間層を設けていない比較例 1、2 の平版印刷版用原版は耐刷性に優れるが、非画像の溶解性や放置汚れに劣り、珪酸塩処理した基板上に直接感光層を設けた比較例 3 は耐刷性に劣ることがわかった。また、特開平 10-69092 号公報に記載の重合体によ

る中間層を設けた比較例 4 は耐刷性に若干の改良は見られるものの、放置汚れに問題があることがわかった。

【0141】

【発明の効果】本発明によると、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用でき、コンピューター等のデジタル情報から直接製版可能であり、耐刷性能に優れ、かつ、汚れの発生のない平版印刷版用原版を提供することができる。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA12 AB03 AC08 AD03 CB52  
CC20 DA35 EA01 FA10 FA17  
2H096 AA07 AA08 BA16 BA20 CA03  
CA05 EA04 GA08  
2H114 AA04 AA14 AA21 AA28 BA02  
BA05 DA14 DA21 DA48 DA52  
DA53 DA54 DA60 EA03 FA06  
FA15